



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

⑯ Veröffentlichungsnummer: 0 384 250
A2

⑰

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

㉑ Anmeldenummer: 90102642.7

㉓ Int. Cl.⁵: C07D 417/12, C07D 417/14,
C07D 413/12, A01N 43/72

㉒ Anmeldetag: 10.02.90

㉔ Priorität: 24.02.89 DE 3905763

D-4018 Langenfeld(DE)

Erfinder: Wroblowsky, Heinz-Jürgen, Dr.
Galdbacher Strasse 34

㉕ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
29.08.90 Patentblatt 90/35

D-4018 Langenfeld(DE)

Erfinder: Santel, Hans-Joachim, Dr.
Grünstrasse 9a

㉖ Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE DK ES FR GB IT LI NL SE

D-5090 Leverkusen 1(DE)

Erfinder: Schmidt, Robert R., Dr.
Im Waldwinkel 110

㉗ Anmelder: BAYER AG

D-5060 Bergisch Gladbach 2(DE)

D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

Erfinder: Lürssen, Klaus, Dr.

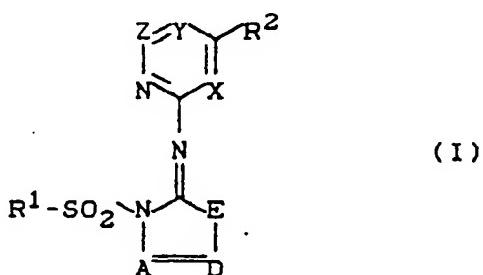
㉘ Erfinder: Wolf, Hilmar, Dr.
Haus Gravener Strasse 105

August-Kierspel-Strasse 145

D-5060 Bergisch Gladbach 2(DE)

㉙ Sulfonylierte Azinyliminoheteroazole, Verfahren und Zwischenprodukte zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Herbizide.

㉚ Die Erfindung betrifft neuartige sulfonylierte Azinyliminoheteroazole der allgemeinen Formel (I),



EP 0 384 250 A2

in welcher

A für Stickstoff oder die Gruppierung C-A¹ steht,

D für Stickstoff oder die Gruppierung C-D¹ steht,

(mit der Maßgabe, daß A und D nicht beide gleichzeitig für Stickstoff stehen),

E für Sauerstoff oder Schwefel steht,

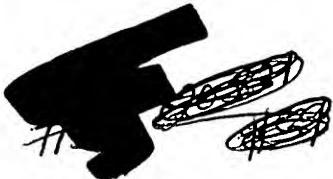
X für Stickstoff oder eine CH-Gruppierung steht,

Y für Stickstoff oder die Gruppierung C-R³ steht und

Z für Stickstoff oder die Gruppierung C-R⁴ steht,

(wobei die Reste A¹, D¹, R¹, R², R³ und R⁴ die in der Beschreibung angegebenen Bedeutungen haben).

ein Verfahren und neue Zwischenprodukte zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Herbizide.

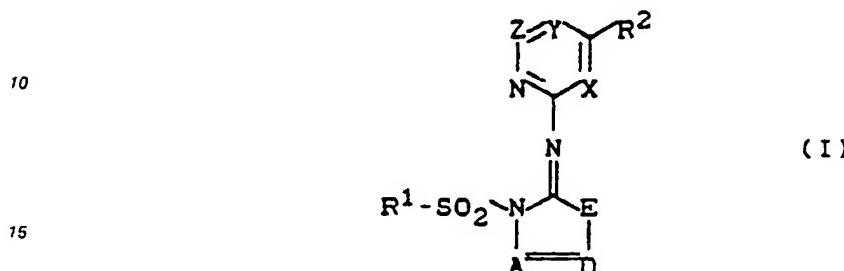


Sulfonylierte Azinyliminoheteroazol, Verfahren und Zwischenprodukte zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Herbizide

Die Erfindung betrifft neuartige sulfonylierte Azinyliminoheteroazole, ein Verfahren und neue Zwischenprodukte zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung als Herbizide.

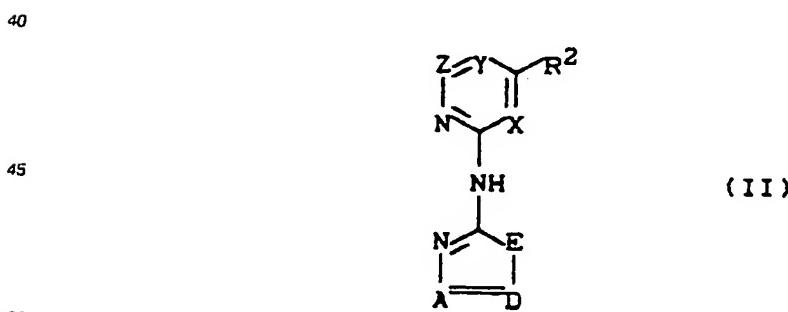
Es ist bekannt, daß 3-Amino-1,2,4-triazol (Amitrol) als Herbizid verwendet werden kann (vgl. Science 145 (1964), 497). Die Wirkung dieser Verbindung ist jedoch nicht in allen Belangen zufriedenstellend.

5 Es wurden nun die neuen sulfonylierten Azinyliminoheteroazole der allgemeinen Formel (I)



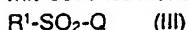
in welcher
 20 A für Stickstoff oder die Gruppierung C-A¹ steht, worin
 A¹ für Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkylamino, Dialkylamino oder Phenyl steht,
 D für Stickstoff oder die Gruppierung C-D¹ steht, worin
 D¹ für Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkylamino, Dialkylamino oder Phenyl steht,
 25 (mit der Maßgabe, daß A und D nicht beide gleichzeitig für Stickstoff stehen),
 E für Sauerstoff oder Schwefel steht,
 R¹ für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Aralkyl, Aryl oder Heteroaryl steht,
 R² für Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Amino oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkylamino oder Dialkylamino steht,
 30 X für Stickstoff oder eine CH-Gruppierung steht,
 Y für Stickstoff oder die Gruppierung C-R³ steht, worin
 R³ für Wasserstoff, Halogen, Cyano, Alkyl, Formyl, Alkylcarbonyl oder Alkoxycarbonyl steht, und
 Z für Stickstoff oder die Gruppierung C-R⁴ steht, worin
 35 R⁴ für Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Amino oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkylamino oder Dialkylamino steht,
 gefunden.

Man erhält die neuen sulfonylierten Azinyliminoheteroazole der allgemeinen Formel (I), wenn man Azinyliminoheteroazole der allgemeinen Formel (II)



in welcher
 A, D, E, R², X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit Sulfonsäurehalogeniden oder Sulfonsäureanhydriden der allgemeinen Formel (III)



in welcher

R^1 die oben angegebene Bedeutung hat und

- 5 Q für Fluor, Chlor, Brom oder die Gruppierung $-O-SO_2-R^1$ steht, worin

R^1 die oben angegebene Bedeutung hat,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzessors und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt.

- Die neuen sulfonylierten Azinyliminoheteroazole der allgemeinen Formel (I) zeichnen sich durch starke 10 herbizide Wirksamkeit aus. Diese Verbindungen stellen eine chemisch neuartige Klasse von Herbiziden dar.

Überraschenderweise zeigen die neuen Verbindungen der Formel (I) erheblich bessere herbizide Wirkung als das strukturell ähnliche bekannte Herbizid Aminotriazol (Amitrol).

Gegenstand der Erfindung sind vorzugsweise Verbindungen der Formel (I), in welcher A für Stickstoff oder die Gruppierung $C-A^1$ steht, worin

- 15 A¹ für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Iod, Cyano, Nitro oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfinyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, C₁-C₄-Alkylamino oder Di-(C₁-C₄)-alkyl-amino oder für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₂-Fluor-und/oder -Chlor-alkyl, C₁-C₄-Alkoxy und/oder C₁-C₂-Fluor-und/oder Chlor-alkoxy substituiertes Phenyl steht,

- 20 D für Stickstoff oder die Gruppierung $C-D^1$ steht, worin

D¹ für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Iod, Cyano, Nitro oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfinyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, C₁-C₄-Alkylamino oder Di-(C₁-C₄)-alkylamino oder für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₂-Fluor-und/oder Chlor-alkyl, C₁-C₄-Alkoxy und/oder C₁-C₂-Fluor- und/oder

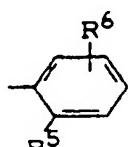
- 25 Chlor-alkoxy substituiertes Phenyl steht,

(mit der Maßgabe, daß A und D nicht beide gleichzeitig für Stickstoff stehen),

E für Sauerstoff oder Schwefel steht,

R¹ für den Rest

30



35

steht, worin

R⁵ und R⁶ gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Iod, Cyano, Nitro, C₁-C₆-Alkyl [welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Carboxy, C₁-C₄-Alkoxy carbonyl, C₁-C₄-Alkylamino-carbonyl, Di-(C₁-C₄-alkyl)aminocarbonyl, Hydroxy, C₁-C₄-Alkoxy, Formyl oxy, C₁-C₄-Alkyl-carbonyloxy, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyloxy, C₁-C₄-Alkylamino-carbonyloxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfinyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, Di-(C₁-C₄-alkyl)-aminosulfonyl, C₃-C₆-Cycloalkyl oder Phenyl substituiert ist], für C₂-C₆-Alkenyl [welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl, Carboxy oder Phenyl substituiert ist], für C₂-C₆-Alkinyl [welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl, Carboxy oder Phenyl substituiert ist], für C₂-C₆-Alkynyl, für C₁-C₄-Alkoxy [welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Carboxy, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfinyl oder C₁-C₄-Alkylsulfonyl substituiert ist], für C₁-C₄-Alkylthio [welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Carboxy, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfinyl oder C₁-C₄-Alkylsulfonyl substituiert ist], für C₃-C₆-Alkenyloxy [welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C₁-C₃-Alkylthio oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiert ist], C₃-C₆-Alkinyloxy, C₃-C₆-Alkinyloxy oder für den Rest-S(O)_pR⁷ stehen, wobei

- 40 p für die Zahlen 1 oder 2 steht und

R⁷ für C₁-C₄-Alkyl [welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiert ist], C₃-C₆-Alkenyl, C₃-C₆-Alkinyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkylamino, C₁-C₄-Alkylamino, Di-(C₁-C₄-alkyl)-amino oder r für den Rest -NHOR⁸ steht, wobei

- 45 R⁸ für C₁-C₆-Alkyl [welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfinyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, C₁-C₄-Alkyl-carbonyl, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl, C₁-C₄-Alkylamino-carbo-

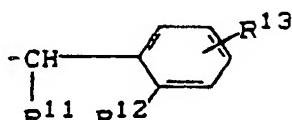
- 50 Cyano oder C₁-C₄-Cyano oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiert ist], für C₂-C₆-Alkenylthio [welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C₁-C₃-Alkylthio oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiert ist], C₃-C₆-Alkinyloxy, C₃-C₆-Alkinyloxy oder für den Rest-S(O)_pR⁷ stehen, wobei

- 55 p für die Zahlen 1 oder 2 steht und

R⁷ für C₁-C₄-Alkyl [welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiert ist], C₃-C₆-Alkenyl, C₃-C₆-Alkinyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkylamino, C₁-C₄-Alkylamino, Di-(C₁-C₄-alkyl)-amino oder r für den Rest -NHOR⁸ steht, wobei

R⁸ für C₁-C₆-Alkyl [welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfinyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, C₁-C₄-Alkyl-carbonyl, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl, C₁-C₄-Alkylamino-carbo-

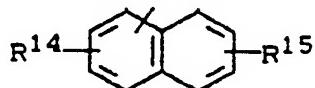
- nyl oder Di-(C₁-C₄-alkyl)-amino-carbonyl substituiert ist], für C₃-C₆-Alkenyl [welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor oder Brom substituiert ist], C₃-C₆-Alkinyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl-C₁-C₂-alkyl, Phenyl-C₁-C₂-alkyl [welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiert ist], für Benzhydryl oder für Phenyl [welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkyl, Trifluormethyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₂-Fluoralkoxy, C₁-C₄-Alkyllthio, Trifluormethylthio oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiert ist] steht,
 5 R⁵ und R⁶ weiterhin für Phenyl oder Phenoxy, für C₁-C₄-Alkylcarbonylamino, C₁-C₄-Alkoxy-carbonylamino, C₁-C₄-Alkylamino-carbonylamino, Di-(C₁-C₄-alkyl)-amino-carbonylamino, oder für den Rest -CO-R⁹ stehen, wobei
 10 R⁹ für C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₃-C₆-Cycloalkoxy, C₃-C₆-Alkenyloxy, C₁-C₄-Alkyllthio, Amino, C₁-C₄-Alkylamino, C₁-C₄-Alkoxyamino, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl-amino oder Di-(C₁-C₄-alkyl)-amino steht [welche gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert sind],
 R⁵ und R⁶ weiterhin für C₁-C₄-Alkylsulfonyloxy, Di-(C₁-C₄-alkyl)-aminosulfonylamino oder für den Rest -CH=N-R¹⁰ stehen, wobei
 15 R¹⁰ für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Cyano, Carboxy, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkyllthio, C₁-C₄-Alkylsulfonyl oder C₁-C₄-Alkylsulfonyl substituiertes C₁-C₆-Alkyl, für gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes Benzyl, für gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₃-C₆-Alkenyl oder C₃-C₆-Alkinyl, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy oder Trifluormethylthio substituiertes Phenyl, für gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiertes C₁-C₆-Alkoxy, C₃-C₆-Alkenoxy, C₃-C₆-Alkinoxy oder Benzyloxy, für Amino, C₁-C₄-Alkylamino, Di-(C₁-C₄-alkyl)-amino, Phenylamino, C₁-C₄-Alkyl-carbonyl-amino, C₁-C₄-Alkoxy-carbonylamino, C₁-C₄-Alkyl-sulfonylamino oder für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom oder Methyl substituiertes Phenylsulfonylamino steht, worin weiter
 20 R¹ für den Rest
 25



30

- steht, worin
 R¹¹ für Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl steht,
 R¹² und R¹³ gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkyl [welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist], C₁-C₄-Alkoxy [welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist], Carboxy, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl oder Di-(C₁-C₄-alkyl)-aminosulfonyl stehen; worin weiter
 R¹ für den Rest

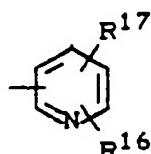
40



45

- steht, worin
 R¹⁴ und R¹⁵ gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkyl [welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist] oder C₁-C₄-Alkoxy [welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist], stehen; worin weiter
 R¹ für den Rest

50



55

steht, worin

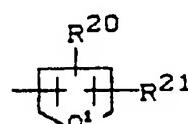
R¹⁶ und R¹⁷ gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkyl [welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist], C₂-C₄-Alkenyl [welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist], C₁-C₄-Alkoxy [welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist], für C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfinyl oder C₁-C₄-Alkylsulfonyl [welche gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert sind], sowie für Di-(C₁-C₄-alkyl)-aminosulfonyl, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl, Dimethylaminocarbonyl oder Dioxolanyl stehen; worin weiter
5 R¹ für den Rest



steht, worin

R¹⁸ und R¹⁹ gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl [welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Brom substituiert ist], C₁-C₄-Alkoxy [welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist], für C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfinyl oder C₁-C₄-Alkylsulfonyl [welche gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert sind], oder für Di-(C₁-C₄-alkyl)-aminosulfonyl stehen; worin weiter

20 R¹ für den Rest



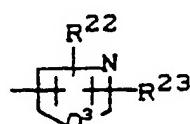
steht, worin

R²⁰ und R²¹ gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl [welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, C₁-C₄-Alkoxy und/oder C₁-C₄-Halogenalkoxy substituiert ist], C₁-C₄-Alkoxy [welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist], C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfinyl oder C₁-C₄-Alkylsulfonyl [welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist], Di-(C₁-C₄-alkyl)-amino-sulfonyl oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl stehen, und

Q¹ für Sauerstoff, Schwefel oder die Gruppierung N-Q² steht, wobei

35 Q² für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl [welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom oder Cyano substituiert ist], C₃-C₆-Cycloalkyl, Benzyl, Phenyl [welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom oder Nitro substituiert ist], C₁-C₄-Alkylcarbonyl, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl oder Di-(C₁-C₄-alkyl)-aminocarbonyl steht; warin weiter

60 R¹ für den Rest



steht, worin

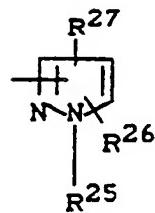
R²² und R²³ gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, Halogen, C₁-C₄-Alkoxy carbonyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy stehen,

Q³ für Schwefel oder die Gruppierung N-R²⁴ steht, wobei

50 R²⁴ für Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl steht; worin weiter

R¹ für den Rest

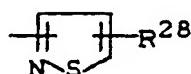
5



10 steht, worin

R²⁵ für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, Phenyl oder (Iso)Chinolinyl steht.R²⁶ für Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl [welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist], C₁-C₄-Alkoxy [welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist], Dioxolanyl oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl steht und15 R²⁷ für Wasserstoff, Halogen oder C₁-C₄-Alkyl steht; worin weiterR¹ für den Rest

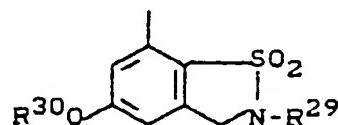
20



steht, worin

R²⁸ für Wasserstoff, Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl steht; worin weiter25 R¹ für den Rest

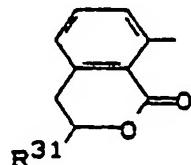
30



steht, worin

35 R²⁹ für C₁-C₄-Alkyl steht undR³⁰ für C₁-C₄-Alkyl steht, worin weiterR¹ für den Rest

40



45

steht, worin

R³¹ für Wasserstoff oder Methyl steht,

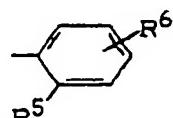
in welcher weiter

50 R² für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Hydroxy, Amino, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₂-Alkoxy-C₁-C₂-alkyl, Bis-(C₁-C₂-alkoxy)-C₁-C₂-alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfinyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, C₁-C₄-Alkylamino, Dimethylamino oder Diethylamino steht, X für Stickstoff oder eine CH-Gruppierung steht,Y für Stickstoff oder die Gruppierung C-R³ steht, worin55 R³ für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Methyl, Formyl, Acetyl, Methoxycarbonyl oder Ethoxycarbonyl steht, und Z für Stickstoff oder die Gruppierung C-R⁴ steht, worinR⁴ für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Hydroxy, Amino, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₂-Alkoxy-C₁-

C_2 -alkyl, Bis-(C_1 - C_2 -alkoxy)- C_1 - C_2 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Halogenalkoxy, C_1 - C_4 -Alkyllthio, C_1 - C_4 -Alkylsulfinyl, C_1 - C_4 -Alkylsulfonyl, C_1 - C_4 -Alkylamino, Dimethylamino oder Diethylamino steht.

- Gegenstand der Erfindung sind insbesondere Verbindungen der Formel (1), in welcher
- A für Stickstoff oder die Gruppierung C-A' steht, worin
- 5 A' für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, sec-Butyl, tert-Butyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Chlordifluormethyl, Fluordichlormethyl, Methylthio, Ethylthio, Propylthio, Butylthio oder Phenyl steht,
- D für Stickstoff oder die Gruppierung C-D' steht, worin
- 10 D' für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, sec-Butyl, tert-Butyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Chlordifluormethyl, Fluordichlormethyl, Methylthio, Ethylthio, Propylthio, Butylthio oder Phenyl steht,
- (mit der Maßgabe, daß A und D nicht beide gleichzeitig für Stickstoff stehen),
- E für Sauerstoff oder Schwefel steht,
- R' für den Rest

15

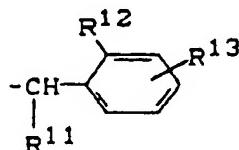


20

steht worin

- R⁵ für Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Trifluormethyl, Methoxy, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, C_1 - C_3 -Alkyllthio, C_1 - C_3 -Alkylsulfinyl, C_1 - C_3 -Alkylsulfonyl, Dimethylaminosulfonyl, N-Methoxy-N-methylaminosulfonyl, Phenyl, Phenoxy oder C_1 - C_3 -Alkoxy-carbonyl steht und
- 25 R⁶ für Wasserstoff, Fluor oder Chlor steht; worin weiter
- R' für den Rest

30

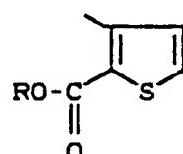


35

steht, worin

- R¹¹ für Wasserstoff steht,
- R¹² für Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Methoxy, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Ethoxy, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Methylsulfonyl oder Dimethylaminosulfonyl steht und
- 40 R¹³ für Wasserstoff, Fluor oder Chlor steht; worin weiter
- R' für den Rest

45

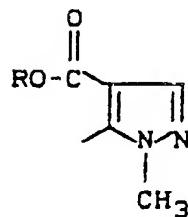


50

steht, worin

- R für C_1 - C_4 -Alkyl steht, oder
- R' für den Rest

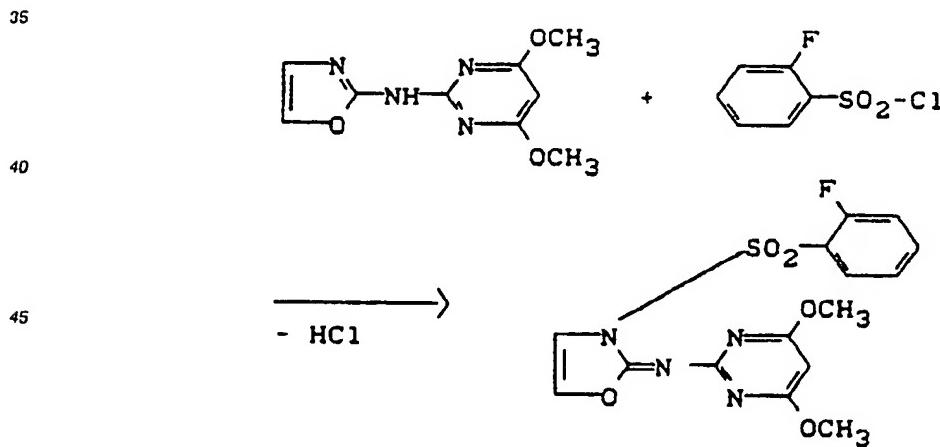
55



- 10 steht, worin
R für C₁-C₄-Alkyl steht, oder
R' für den Rest



- 20 steht, worin
R²⁸ für Wasserstoff, Chlor, Methyl, Ethyl, Methoxycarbonyl oder Ethoxycarbonyl steht;
in welcher weiter
R² für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, Difluormethoxy,
Methylthio, Ethylthio, Methylamino, Ethylamino oder Dimethylamino steht,
25 X für Stickstoff oder eine CH-Gruppierung steht,
Y für Stickstoff oder die Gruppierung C-R³ steht, worin
R³ für Wasserstoff, Fluor, Chlor oder Methyl steht und
Z für Stickstoff oder die Gruppierung C-R⁴ steht, worin
R⁴ für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy,
30 Difluormethoxy, Methylthio, Ethylthio, Methylamino, Ethylamino oder Dimethylamino steht.
Verwendet man beispielsweise 2-(4,6-Dimethoxy-pyrimidin-2-yl-amino)-oxazol und 2-Fluor-benzolsulfon-säurechlorid als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf beim erfindungsgemäßen Verfahren durch das folgende Formelschema skizziert werden:



Die beim erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I) als Ausgangsstoffe zu verwendenden Azinylaminoheteroazole sind durch die Formel (II) allgemein definiert.

In Formel (II) haben A, D, E, R², X, Y und Z vorzugsweise bzw. insbesondere diejenigen Bedeutungen, die bereits oben im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) vorzugsweise bzw. als insbesondere bevorzugt für A, D, E, R², X, Y und Z angegeben wurden.

Beispiele für die Ausgangsstoffe der Formel (II) sind in der nachstehenden Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1: Beispiele für die Ausgangsstoffe der Formel
(II)

5

10

15

20

25

30

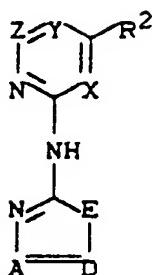
35

40

45

50

55



(II)

	A	D	E	R ²	X	Y	Z
	N	CH	O	CH ₃	N	CH	C-CH ₃
25	N	CH	S	CH ₃	N	CH	C-CH ₃
	CH	N	O	CH ₃	N	CH	C-CH ₃
	CH	N	S	CH ₃	N	CH	C-CH ₃
30	CH	CH	O	CH ₃	N	CH	C-CH ₃
	CH	CH	S	CH ₃	N	CH	C-CH ₃
	N	C-CH ₃	O	CH ₃	N	CH	C-CH ₃
	N	C-CH ₃	S	CH ₃	N	CH	C-CH ₃
	C-CH ₃	CH	S	CH ₃	N	CH	C-CH ₃
40	N	C-CF ₃	S	CH ₃	N	CH	C-CH ₃
	N	C-C ₂ H ₅	S	CH ₃	N	CH	C-CH ₃
	N	C-C ₆ H ₅	S	CH ₃	N	CH	C-CH ₃

Tabelle 1 - Fortsetzung

	A	D	E	R ²	X	Y	Z
5	N	C-SCH ₃	S	CH ₃	N	CH	C-CH ₃
	C-C ₂ H ₅	CH	S	CH ₃	N	CH	C-CH ₃
10	N	C-CHCl ₂	S	CH ₃	N	CH	C-CH ₃
	C-Cl	C-Cl	S	CH ₃	N	CH	C-CH ₃
15	N	CH	O	CH ₃	N	CH	C-OCH ₃
	N	CH	S	CH ₃	N	CH	C-OCH ₃
	CH	N	S	CH ₃	N	CH	C-OCH ₃
20	C-CH ₃	N	S	CH ₃	N	CH	C-OCH ₃
	CH	CH	S	CH ₃	N	CH	C-OCH ₃
25	N	C-CH ₃	O	CH ₃	N	CH	C-OCH ₃
	N	C-CH ₃	S	CH ₃	N	CH	C-OCH ₃
	N	C-SCH ₃	S	CH ₃	N	CH	C-OCH ₃
30	N	CH	S	OCH ₃	N	CH	C-OCH ₃
	CH	N	S	OCH ₃	N	CH	C-OCH ₃
35	C-CH ₃	N	S	OCH ₃	N	CH	C-OCH ₃
	CH	CH	S	OCH ₃	N	CH	C-OCH ₃
	N	C-CH ₃	O	OCH ₃	N	CH	C-OCH ₃
40	N	C-CH ₃	S	OCH ₃	N	CH	C-OCH ₃
	N	C-CF ₃	S	OCH ₃	N	CH	C-OCH ₃
45	N	C-SCH ₃	S	OCH ₃	N	CH	C-OCH ₃
	N	C-C ₆ H ₅	S	OCH ₃	N	CH	C-OCH ₃

Tabelle 1 - Fortsetzung

	A	D	E	R ²	X	Y	Z
5	N	C-CH(CH ₃) ₂	S	OCH ₃	N	CH	C-OCH ₃
	N	C-SC ₄ H ₉	S	OCH ₃	N	CH	C-OCH ₃
10	C-Cl	C-Cl	S	OCH ₃	N	CH	C-OCH ₃
	N	CH	S	OCH ₃	N	CH	C-Cl
15	CH	N	S	OCH ₃	N	CH	C-Cl
	C-CH ₃	N	S	OCH ₃	N	CH	C-Cl
	CH	CH	S	OCH ₃	N	CH	C-Cl
20	N	C-CH ₃	S	OCH ₃	N	CH	C-Cl
	N	C-SCH ₃	S	OCH ₃	N	CH	C-Cl
25	N	CH	S	H	N	CH	C-CH ₃
	CH	N	S	H	N	CH	C-CH ₃
	C-CH ₃	N	S	H	N	CH	C-CH ₃
30	CH	CH	S	H	N	CH	C-CH ₃
	N	C-CH ₃	S	H	N	CH	C-CH ₃
35	N	CH	S	CF ₃	N	CH	C-OCH ₃
	CH	N	S	CF ₃	N	CH	C-OCH ₃
	C-CH ₃	N	S	CF ₃	N	CH	C-OCH ₃
40	N	C-CH ₃	S	CF ₃	N	CH	C-OCH ₃
	CH	CH	S	CF ₃	N	CH	C-OCH ₃
45	N	C-SCH ₃	S	CF ₃	N	CH	C-OCH ₃
	N	CH	S	OCH ₃	N	CH	C-OCHF ₂

50

55

Tabelle 1 - Fortsetzung

	A	D	E	R ²	X	Y	Z
5	CH	N	S	OCH ₃	N	CH	C-OCHF ₂
10	C-CH ₃	N	S	OCH ₃	N	CH	C-OCHF ₂
15	N	C-CH ₃	S	OCH ₃	N	CH	C-OCHF ₂
20	N	CH	S	CH ₃	N	CH	C-OCHF ₂
25	CH	N	S	CH ₃	N	CH	C-OCHF ₂
30	C-CH ₃	N	S	CH ₃	N	CH	C-OCHF ₂
35	N	C-SCH ₃	S	CH ₃	N	CH	C-OCHF ₂
40	CH	N	S	OCHF ₂	N	CH	C-OCHF ₂
45	C-CH ₃	N	S	OCHF ₂	N	CH	C-OCHF ₂
50	N	C-CH ₃	S	OCHF ₂	N	CH	C-OCHF ₂
55	CH	CH	S	OCHF ₂	N	CH	C-OCHF ₂
60	N	C-SCH ₃	S	OCHF ₂	N	CH	C-OCHF ₂
65	N	C-C ₆ H ₅	S	OCHF ₂	N	CH	C-OCHF ₂
70	C-C1	C-C1	S	OCHF ₂	N	CH	C-OCHF ₂
75	N	CH	S	CH ₃	N	N	C-CH ₃
80	CH	N	S	CH ₃	N	N	C-CH ₃
85	C-CH ₃	N	S	CH ₃	N	N	C-CH ₃

Tabelle 1 - Fortsetzung

	A	D	E	R ²	X	Y	Z
5	N	C-CH ₃	S	CH ₃	N	N	C-CH ₃
10	CH	CH	S	CH ₃	N	N	C-CH ₃
15	C-Cl	C-Cl	S	CH ₃	N	N	C-CH ₃
20	N	CH	S	CH ₃	N	N	C-OCH ₃
25	CH	N	S	CH ₃	N	N	C-OCH ₃
30	C-CH ₃	N	S	CH ₃	N	N	C-OCH ₃
35	N	C-CH ₃	S	CH ₃	N	N	C-OCH ₃
40	CH	CH	S	CH ₃	N	N	C-OCH ₃
45	N	C-SCH ₃	S	CH ₃	N	N	C-OCH ₃
50	N	C-CF ₃	S	CH ₃	N	N	C-OCH ₃
	N	C-C ₆ H ₅	S	CH ₃	N	N	C-OCH ₃
	N	CH	S	OCH ₃	N	N	C-OCH ₃
	CH	N	S	OCH ₃	N	N	C-OCH ₃
	C-CH ₃	N	S	OCH ₃	N	N	C-OCH ₃
	N	C-CH ₃	S	OCH ₃	N	N	C-OCH ₃
	N	C-SCH ₃	S	OCH ₃	N	N	C-OCH ₃
	N	C-CF ₃	S	OCH ₃	N	N	C-OCH ₃
	N	C-C ₆ H ₅	S	OCH ₃	N	N	C-OCH ₃
	CH	CH	S	OCH ₃	N	N	C-OCH ₃
	C-Cl	C-Cl	S	OCH ₃	N	N	C-OCH ₃
	N	CH	S	OCH ₃	N	N	C-Cl

50

55

Tabelle 1 - Fortsetzung

A	D	E	R ²	X	Y	Z
5	N	CH	S	OC ₂ H ₅	N	N
	N	CH	S	C ₂ H ₅	N	N

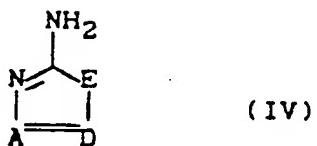
10

Die Ausgangsstoffe der Formel (II) sind noch nicht aus der Literatur bekannt.

Man erhält die neuen Verbindungen der Formel (II) wenn man

a) Aminoheteroazole der allgemeinen Formel (IV)

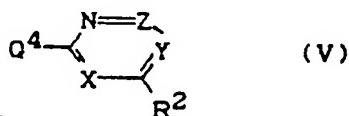
15



20

in welcher
A, D und E die oben angegebenen Bedeutungen haben,
mit Azinen der allgemeinen Formel (V)

25



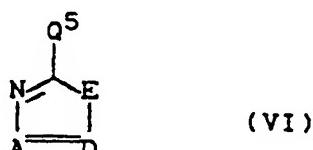
30

in welcher
R², X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben und
Q⁴ für Halogen oder Alkylsulfonyl steht,

35 gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors, wie z.B. Kaliumcarbonat, und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, wie z.B. Acetonitril, Tetrahydrofuran, Dioxan oder Dimethylformamid, bei Temperaturen zwischen 0 °C und 150 °C umgesetzt, oder wenn man

B) Heteroazole der allgemeinen Formel (VI)

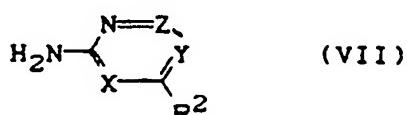
40



45

in welcher
A, D und E die oben angegebenen Bedeutungen haben und
Q⁵ für Halogen oder Alkylsulfonyl steht,
50 mit Aminoazinen der allgemeinen Formel (VII)

55



in welcher

R^2 , X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzessors, wie z.B. Kaliumcarbonat, und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, wie z.B. Acetonitril, Tetrahydrofuran, Dioxan oder Dimethylformamid, bei Temperaturen zwischen 0 °C und 150 °C umsetzt.

- 5 Die als Zwischenprodukte benötigten Aminoheteroazole sind durch die Formel (IV) allgemein definiert. In Formel (IV) haben A, D und E vorzugsweise bzw. insbesondere diejenigen Bedeutungen, die bereits oben im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) vorzugsweise bzw. als insbesondere bevorzugt für A, D und E angegeben wurden.

Als Beispiele für die Verbindungen der Formel (IV) seien genannt:

- 10 2-Amino-oxazol, 2-Amino-thiazol, 2-Amino-1,3,4-thiadiazol, 5-Amino-1,2,4-thiadiazol, 2-Amino-1,3,4-oxadiazol, 2-Amino-4-methyl-thiazol, 2-Amino-5-methyl-thiazol, 2-Amino-5-methyl-1,3,4-thiadiazol, 2-Amino-5-ethyl-1,3,4-thiadiazol, 2-Amino-5-trifluormethyl-1,3,4-thiadiazol, 2-Amino-5-difluormethyl-1,3,4-thiadiazol, 2-Amino-5-dichlormethyl-1,3,4-thiadiazol, 2-Amino-5-methylthio-1,3,4-thiadiazol und 2-Amino-5-phenyl-1,3,4-thiadiazol.

- 15 Die Aminoheteroazole der Formel (IV) sind bekannt und/oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. Comprehensive Heterocyclic Chemistry, Vol. 6, Pergamon Press 1984).

Die weiter als Zwischenprodukte benötigten Azine sind durch die Formel (V) allgemein definiert. In Formel (V) haben R², X, Y und Z vorzugsweise bzw. insbesondere diejenigen Bedeutungen, die bereits oben im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I)

- 20 vorzugsweise bzw. als insbesondere bevorzugt für R², X, Y und Z angegeben wurden, und Q⁴ steht vorzugsweise für Fluor, Chlor, Brom oder C₁-C₄-Alkylsulfonyl, insbesondere für Chlor oder Methylsulfonyl.

Als Beispiele für die Verbindungen der Formel (V) seien genannt:

- 2-Chlor- und 2-Methylsulfonyl-4,6-dimethyl-pyrimidin, -4-methyl-6-methoxy-pyrimidin, -4,6-dimethoxy-pyrimidin, -4-methyl-6-ethoxy-pyrimidin, -4-chlor-6-methoxy-pyrimidin, -4-methyl-pyrimidin, -4-chlor-6-methyl-pyrimidin, -4-trifluormethyl-6-methoxy-pyrimidin, -4-methoxy-6-difluormethoxy-pyrimidin, -4-methyl-6-difluormethoxy-pyrimidin, -4,6-bis-difluormethoxy-pyrimidin, -4-chlor-6-ethoxy-pyrimidin, -4,6-diethoxy-pyrimidin, -4,5-dichlor-6-methyl-pyrimidin, -4-methyl-5-chlor-6-methoxy-pyrimidin, -4,6-dichlor-pyrimidin, -4-ethyl-6-methoxy-pyrimidin, -5-chlor-4,6-dimethoxy-pyrimidin sowie -4,6-bis-trifluormethyl-pyrimidin, ferner 2-Chlor-4,6-dimethyl-s-triazin 2-Chlor-4-methyl-6-methoxy-s-triazin, 2-Chlor-4,6-dimethoxy-s-triazin, 2,4-Dichlor-6-methoxy-s-triazin, 2-Chlor-4-ethyl-6-methoxy-s-triazin und 2-Chlor-4-methyl-6-ethoxy-s-triazin.

Die Azine der Formel (V) sind bekannt und/oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. J. Chem. Soc. 1957, 1830, 1833; J. Org. Chem. 26 (1961), 792; US-P 3 308 119 und US-P 4 711 959).

Die weiter als Zwischenprodukte benötigten Heteroazole sind durch die Formel (VI) allgemein definiert.

- 35 In Formel (VI) haben A, D und E vorzugsweise bzw. insbesondere diejenigen Bedeutungen, die bereits oben im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) vorzugsweise bzw. als insbesondere bevorzugt für A, D und E angegeben wurden und Q⁵ steht vorzugsweise für Fluor, Chlor, Brom oder C₁-C₄-Alkylsulfonyl, insbesondere für Chlor oder Methylsulfonyl.

Als Beispiele für die Verbindungen der Formel (VI) seien genannt:

- 40 2-Chlor-oxazol, 2-Chlor-thiazol, 2-Chlor- und 2-Methylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol, 2-Chlor-1,3,4-oxadiazol, 5-Chlor-1,2,4-thiadiazol, 2-Chlor-4-methyl-thiazol, 2,4,5-Trichlor-thiazol, 2-Chlor-5-methyl-thiazol, 2-Chlor- und 2-Methylsulfonyl-5-methyl-1,3,4-thiadiazol, 2-Chlor- und 2-Methylsulfonyl-5-ethyl-1,3,4-thiadiazol, 2-Chlor- und 2-Methylsulfonyl-5-trifluormethyl-1,3,4-thiadiazol, 2-Chlor- und 2-Methylsulfonyl-5-difluormethyl-1,3,4-thiadiazol, 2-Chlor- und 2-Methylsulfonyl-5-dichlormethyl-1,3,4-thiadiazol, 2-Chlor- und 2-Methylsulfonyl-5-methylthio-1,3,4-thiadiazol und 2-Chlor-5-phenyl-1,3,4-thiadiazol.

Die Heteroazole der Formel (VI) sind bekannt und/oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. Comprehensive Heterocyclic Chemistry, Vol 6, Pergamon Press 1984).

Die weiter als Zwischenprodukte benötigten Aminoazine sind durch die Formel (VII) allgemein definiert.

- In Formel (VII) haben R², X, Y und Z vorzugsweise bzw. insbesondere diejenigen Bedeutungen, die bereits oben im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsge mäßen Verbindungen der Formel (I) vorzugsweise bzw. als insbesondere bevorzugt für R², X, Y und Z angegeben wurden.

Als Beispiele für die Verbindungen der Formel (VII) seien genannt:

- 2-Amino-4,6-dimethyl-pyrimidin, -4-methyl-6-methoxy-pyrimidin, -4,6-dimethoxy-pyrimidin, -4-methyl-6-ethoxy-pyrimidin, -4-ethyl-6-ethoxy-pyrimidin, -4-chlor-6-methoxy-pyrimidin, -4-methyl-pyrimidin, -4-chlor-6-methyl-pyrimidin, -4-trifluormethyl-6-methoxy-pyrimidin, -4-methyl-6-difluormethoxy-pyrimidin, -4-methoxy-6-difluormethoxy-pyrimidin, -4,6-bis-difluormethoxy-pyrimidin, -4-chlor-6-ethoxy-pyrimidin, -4,6-diethoxy-pyrimidin, -4,5-dichlor-6-methyl-pyrimidin, -4-methyl-5-chlor-6-methoxy-pyrimidin, -4,6-dichlor-pyrimidin, 5-chlor-4,6-bis-methoxy-pyrimidin und -4,6-bis-trifluormethyl-pyrimidin, ferner 2-Amino-4,6-dimethyl-s-triazin,

-4-methyl-6-methoxy-s-triazin, -4,6-dimethoxy-s-triazin, -4-chlor-6-methoxy-s-triazin, -4-ethyl-6-methoxy-s-triazin, -4-methyl-6-ethoxy-s-triazin, -4,6-diethoxy-s-triazin und -5,6-dimethyl-1,3,4-triazin.

Die Verbindungen der Formel (VII) sind bekannt und/oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. Chem. Pharm. Bull. 11 (1963), 1382; US-P 4 299 960).

- 5 Die beim erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung der neuen Verbindungen der Formel (I) weiter als Ausgangs stoffe zu verwendenden Sulfonsäurehalogenide bzw. -anhydride sind durch die Formel (III) allgemein definiert. In Formel (III) hat R¹ vorzugsweise bzw. insbesondere diejenige Bedeutung, die oben im Rahmen der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) vorzugsweise bzw. als insbesondere bevorzugt angegeben wurde und Q steht vorzugsweise für Chlor.

- 10 Als Ausgangsstoffe der Formel (III) seien beispielsweise genannt:

Benzolsulfonsäurechlorid, 2-Chlor-, 3-Chlor-, 4-Chlor-, 2,5-Dichlor-, 2-Fluor-, 2-Brom-, 4-Brom-, 2-Cyano-, 2-Nitro-, 4-Nitro-, 2-Methyl-, 4-Methyl-, 2-Chlormethyl-, 2-Trifluormethyl-, 2-Methoxy-, 4-Methoxy-, 2-Methylthio-, 2-Trifluormethylthio-, 2-Difluormethylthio-, 2-Cyclopropoxycarbonyl-, 2-Phenoxy-, 2-Difluormethoxy-, 2-Trifluormethoxy-, 2-(2-Chlorethoxy)-, 2-Methylthiomethyl-, 2-Dimethylaminosulfonyl-, 2-Phenyl-, 2-Methoxycarbonyl-, 2-Ethoxycarbonyl-, 2-Dimethylaminocarbonyl- und 2-Diethylaminocarbonylbenzolsulfonsäurechlorid sowie (2-Chlor-phenyl)-, (2-Cyano-phenyl)-, (2-Methoxycarbonyl-phenyl)- und (2-Trifluormethoxy-phenyl)-methansulfonsäurechlorid, 2-Chlor-6-methyl-benzolsulfonsäurechlorid und 2,6-Dichlor-benzolsulfonsäurechlorid.

- 20 Die Sulfonsäurehalogenide bzw. -anhydride der Formel (III) sind bekannt und/oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. J. Org. Chem. 33 (1968), 2104; J. Org. Chem. 25 (1960), 1824; DE-AS 2 308 262; EP-OS 23 140, 23 141, 23 422, 35 893, 48 143, 51 466, 64 322, 70 041, 44 808 und 44 809; US-PS 2 929 820, 4 282 242; 4 348 220 und 4 372 778 sowie Angew. Chem 93 (1981), 151).

- 25 Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung der neuen Verbindungen der Formel (I) wird vorzugsweise unter Verwendung von Verdünnungsmitteln durchgeführt. Als Verdünnungsmittel kommen dabei praktisch alle inerten organischen Lösungsmittel in Frage. Hierzu gehören vorzugsweise aliphatische und aromatische, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Petrolether, Benzin, Ligroin, Benzol, Toluol, Xylool, Methylenchlorid, Ethylenchlorid, Chloroform, Tetrachlor-kohlenstoff, Chlorbenzol und o-Dichlorbenzol, Ether wie Diethyl- und Dibutylether, Glykoldimethylether und Diglykoldimethylether, Tetrahydrofuran und Dioxan, Ketone wie Aceton, Methyl-ethyl-, Methyl-isopropyl- und 30 Methyl-isobutyl-keton, Ester wie Essigsäuremethylester und-ethylester, Nitrile wie z. B. Acetonitril und Propionitril, Amide wie z. B. Dimethylformamid, Dimethylacetamid und N-Methyl-pyrrolidon sowie Dimethylsulfoxid, Tetramethylensulfon und Hexamethylphosphorsäuretriamid und Pyridin.

- 35 Als Säureakzeptoren können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren alle üblicherweise für derartige Umsetzungen verwendbaren Säurebindemittel eingesetzt werden. Vorzugsweise in Frage kommen Alkalimetallhydroxide wie z. B. Natrium- und Kaliumhydroxid, Erdalkalihydroxide wie z. B. Calciumhydroxid, Alkalicarbonate und -alkoholate wie Natrium- und Kaliumcarbonat, Natrium- und Kalium-tert.-butylat, ferner aliphatische, aromatische oder heterocyclische Amine, beispielsweise Triethylamin, Trimethylamin, Dimethylanilin, Dimethylbenzylamin, Pyridin, Picolin, 1,5-Diazabicyclo-[4.3.0]-non-5-en (DBN), 1,8-Diazabicyclo-[5.4.0]-undec-7-en (DBU) und 1,4-Diazabicyclo-[2.2.2]-octan (DABCO).

- 40 Die Reaktionstemperaturen können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -50 °C und +100 °C, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen -20 °C und +40 °C.

- Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens setzt man je Mol Azinylaminoheteroazol der Formel (II) im allgemeinen zwischen 1 und 5 Mol, vorzugsweise zwischen 1 und 4 Mol, Sulfonsäurehalogenid bzw. Sulfonsäureanhydrid der Formel (III) ein.

- 45 Die Reaktionskomponenten können in beliebiger Reihenfolge zusammengegeben werden. In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die Ausgangsstoffe der Formeln (II) und (III) bei Raumtemperatur mit einem Verdünnungsmittel verrührt, und in diese Mischung wird -gegebenenfalls nach Abkühlen - der Säureakzeptor langsam eindosiert. Das Reaktionsgemisch wird dann bis zum Ende der Umsetzung geführt.

- 50 Die Aufarbeitung kann auf übliche Weise durchgeführt werden, beispielsweise indem man - gegebenenfalls nach Einengen und/oder Verdünnen mit einem mit Wasser praktisch nicht mischbaren organischen Lösungsmittel, wie z. B. Methylenchlorid - mit Wasser wäscht, trocknet, filtriert und vom Filtrat das Lösungsmittel sorgfältig abdestilliert. Das im Rückstand verbleibende Rohprodukt kann auf übliche Weise, z. B. durch Säulenchromatographie und/oder durch Umkristallisation, weiter gereinigt werden.

- 55 Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als Defoliants, Desiccants, Krautabtötungsmittel und insbesondere als Unkrautvernichtungsmittel verwendet werden. Unter Unkraut im weitesten Sinne sind alle Pflanzen zu verstehen, die an Orten aufwachsen, wo sie unerwünscht sind. Ob die erfindungsgemäßen

Stoffe als totale oder selektive Herbizide wirken, hängt im wesentlichen von der angewendeten Menge ab.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können z.B. bei den folgenden Pflanzen verwendet werden:

Dikotyle Unkräuter der Gattungen: Sinapis, Lepidium, Galium, Stellaria, Matricaria, Anthemis, Galinsoga, Chenopodium, Urtica, Senecio, Amaranthus, Portulaca, Xanthium, Convolvulus, Ipomoea, Polygonum, Ses-

5 bania, Ambrosia, Cirsium, Carduus, Sonchus, Solanum, Rorippa, Rotala, Lindernia, Lamium, Veronica, Abutilon, Emex, Datura, Viola, Galeopsis, Papaver, Centaurea.

Dikotyle Kulturen der Gattungen: Gossypium, Glycine, Beta, Daucus, Phaseolus, Pisum, Solanum, Linum, Ipomoea, Vicia, Nicotiana, Lycopersicon, Arachis, Brassica, Lactuca, Cucumis, Cucurbita.

Monokotyle Unkräuter der Gattungen: Echinochloa, Setaria, Panicum, Digitaria, Phleum, Poa, Festuca,

10 Eleusine, Brachiaria, Lolium, Bromus, Avena, Cyperus, Sorghum, Agropyron, Cynodon, Monochoria, Fimbristylis, Sagittaria, Eleocharis, Scirpus, Paspalum, Ischaemum, Sphenoclea, Dactyloctenium, Agrostis, Alopecurus, Apera.

Monokotyle Kulturen der Gattungen: Oryza, Zea, Triticum, Hordeum, Avena, Secale, Sorghum, Panicum, Saccharum, Ananas, Asparagus, Allium.

15 Die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe ist jedoch keineswegs auf diese Gattungen beschränkt, sondern erstreckt sich in gleicher Weise auch auf andere Pflanzen.

Die Verbindungen eignen sich in Abhängigkeit von der Konzentration zur Totalunkrautbekämpfung z.B. auf Industrie- und Gleisanlagen und auf Wegen und Plätzen mit und ohne Baumbewuchs. Ebenso können die Verbindungen zur Unkrautbekämpfung in Dauerkulturen, z.B. Forst, Ziergehölz-, Obst-, Wein-, Citrus-,

20 Nuß-, Bananen-, Kaffee-, Tee-, Gummi-, Ölpalm-, Kakao-, Beerenfrucht- und Hopfenanlagen und zur selektiven Unkrautbekämpfung in einjährigen Kulturen eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) eignen sich insbesondere zur Bekämpfung von monokotylen und dikotylen Unkräutern in monokotylen Kulturen sowohl im Vorauflauf- als auch im Nachlauf-Verfahren.

25 Einige der erfindungsgemäßen Verbindungen zeigen auch fungizide Wirkung, insbesondere gegen Pyricularia oryzae an Reis.

Die Wirkstoffe können in die üblichen Formulierungen überführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Spritzpulver, Suspensionen, Pulver, Stäubemittel, Pasten, lösliche Pulver, Granulate, Suspensions-Emulsions-Konzentrate, Wirkstoff-imprägnierte Natur- und synthetische Stoffe sowie Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen.

30 Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z. B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumerzeugenden Mitteln.

35 Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder Alkylnaphthaline, chlorierte Aromaten und chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylen oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfractionen, mineralische und pflanzliche Öle, Alkohole, wie Bütanol oder Glykol sowie deren Ether und Ester, Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser.

Als feste Trägerstoffe kommen in Frage:

z.B. Ammoniumsalze und natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerde, Talcum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure,

45 Aluminiumoxid und Silikate, als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnusschalen, Maiskolben und Tabakstengeln; als Emulgier- und/oder schaumerzeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäure-Ester,

50 Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z.B. Alkylaryl-polyglykolether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate; als Dispergiermittel kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfatablaugen und Methylcellulose.

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulvige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol,

55 Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephaline und Lecithine und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurenährstoffe wie Salze von

Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als solche oder in ihren Formulierungen auch in Mischung mit bekannten Herbiziden zur Unkrautbekämpfung Verwendung finden, wobei Fertigformulierungen oder Tankmischungen möglich sind.

Für die Mischungen kommen bekannte Herbizide wie z.B. 1-Amino-6-ethylthio-3-(2,2-dimethylpropyl)-1,3,5-triazin-2,4(1H,3H)-dion (AMETHYDIONE) oder N-(2-Benzthiazolyl)-N,N -dimethyl-harnstoff (METABENZTHIAZURON) zur Unkrautbekämpfung in Getreide; 4-Amino-3-methyl-6-phenyl-1,2,4-triazin-5-(4H)-on (METAMITRON) zur Unkrautbekämpfung in Zuckerrüben und 4-Amino-6-(1,1-dimethylethyl)-3-methyl thio-1,2,4-triazin-5(4H)-on (METRIBUZIN) zur Unkrautbekämpfung in Sojabohnen, in Frage. Ferner auch 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure (2,4-D); 4-(2,4-Dichlorphenoxy)-buttersäure (2,4-DB); 2,4-Dichlorphenoxypropionsäure (2,4-DP); 2-Chlor-4-ethylamino-6-isopropylamino-1,3,5-triazin (ATRAZIN); 3,5-Dibrom-4-hydroxy-benzonitril (BROMOXYNIL); 4-Amino-6-t-butyl-3-ethylthio-1,2,4-triazin-5(4H)-on (ETHIOZIN); N-Phosphonomethylglycin (GLYPHOSATE); 3-Cyclohexyl-6-dimethylamino-1-methyl-1,3,5-triazin-2,4-dion (HEKAZINONE); 2-(4,5-Dihydro-4-methyl-4-isopropyl-5-oxo-1H-imidazol-2-yl)-pyridin-3-carbonsäure (IMAZAPYR); 3,5-Diod-4-hydroxybenzonitril (IOXYNIL); (2-Ethoxy-1-methyl-2-oxo-ethyl)-5-[2-chlor-4-(trifluormethyl)-phenoxy]-2-nitrobenzoat (LACTOFEN); (2-Methyl-4-chlorphenoxy)-essigsäure (MCPA); (4-Chlor-2-methylphenoxy)-propionsäure (MCPP); N-Methyl-2-(1,3-benzthiazol-2-yloxy)-acetanilid (MEFENACET); 2-{[[((4-Methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-amino)-carbonyl]-amino]-sulfonyl}-benzoësäure oder deren Methylester (METSULFURON); N-(1-Ethylpropyl)-3,4-dimethyl-2,6-dinitroanilin (PENDIMETHALIN); 2-Chlor-4,6-bis-(ethylamino)-1,3,5-triazin (SIMAZIN); Methyl-2-{[(4,6-dimethyl-2-pyrimidinyl)-aminocarbonyl]-aminosulfonyl}-benzoat (SULFOMETURON); 2,6-Dinitro-4-trifluormethyl-N,N-dipropyl-anilin (TRIFLURALIN); Einige Mischungen zeigen überraschenderweise auch synergistische Wirkung.

Auch eine Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Fungiziden, Insektiziden, Akariziden, Nematiziden, Schutzstoffen gegen Vogelfraß, Pflanzennährstoffen und Bodenstrukturverbesserungsmitteln ist möglich.

Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus durch weiteres Verdünnen bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösungen, Suspensionen, Emulsionen, Pulver, Pasten und Granulate angewandt werden. Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z.B. durch Gießen, Spritzen, Sprühen, Streuen.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können sowohl vor als auch nach dem Auflaufen der Pflanzen appliziert werden. Sie können auch vor der Saat in den Boden eingearbeitet werden.

Die angewandte Wirkstoffmenge kann in einem größeren Bereich schwanken. Sie hängt im wesentlichen von der Art des gewünschten Effektes ab. Im allgemeinen liegen die Aufwandmengen zwischen 0,01 und 10 kg Wirkstoff pro Hektar Bodenfläche, vorzugsweise zwischen 0,05 und 5 kg pro ha.

Die Herstellung und die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe geht aus den nachfolgenden Beispielen hervor.

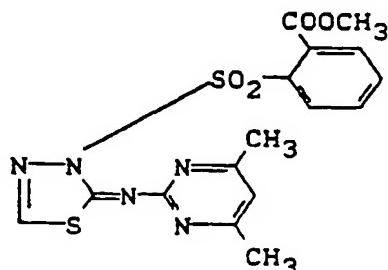
40

Herstellungsbeispiele

45

Beispiel 1

50

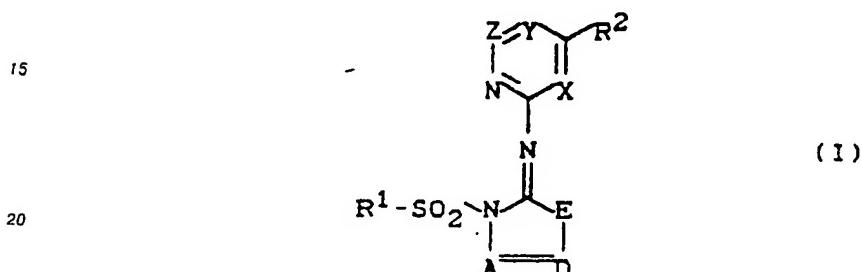


55

Zu einer Suspension von 2,1 g (0,01 Mol) 2-(4,6-Dimethyl-pyrimidin-2-yl-amino)-1,3,4-thiadiazol in 100 ml Dichlormethan werden 7,0 g (0,03 Mol) 2-Methoxycarbonylbenzolsulfonsäurechlorid gegeben und in diese Mischung werden dann unter Rühren und Kühlen mit Eiswasser 3 g (0,05 Mol) Trimethylamin eingesetzt. Die Reaktionsmischung wird 20 Stunden bei 20 °C bis 25 °C gerührt, anschließend mit gesättigter Natriumbicarbonatlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Vom Filtrat wird das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum abdestilliert und der Rückstand mit Methanol verrührt. Das kristalline Produkt wird durch Absaugen isoliert

Man erhält 3,0 g (75 % der Theorie) 2-(4,6-Dimethylpyrimidin-2-yl-imino)-3-(2-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-2,3-dihydro-1,3,4-thiadiazol vom Schmelzpunkt (unter Zersetzung) 160 °C.

Analog Beispiel 1 und entsprechend der allgemeinen Beschreibung des erfindungsgemäßen Verfahrens können die in der nachstehenden Tabelle 2 aufgeführten Verbindungen der Formel (I) hergestellt werden.



25

Tabelle 2:

Beispiele für die Verbindungen der Formel (I)

30

Bsp.	A	D	E	R¹	R²	X	Y	Z	Schmelzpunkt °C
------	---	---	---	----	----	---	---	---	-----------------

35

2	CH	CH	S		CH ₃	N	CH	C-CH ₃	188
---	----	----	---	--	-----------------	---	----	-------------------	-----

40

3	N	CH	S		CH ₃	N	CH	C-CH ₃	254
---	---	----	---	--	-----------------	---	----	-------------------	-----

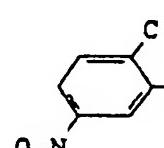
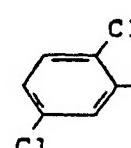
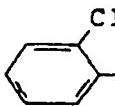
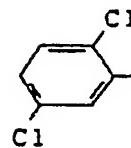
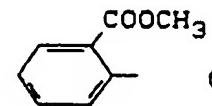
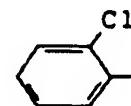
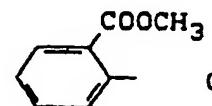
45

50

55

Tabelle 2 - Fortsetzung

Beispiele für die Verbindungen der Formel (I)

Bsp. Nr.	A	D	E	R ¹	R ²	X	Y	Z	Schmelz- punkt °C
10 15	4	CH CH	S		CH ₃	N	CH	C-CH ₃	129
20	5	CH CH	S		CH ₃	N	CH	C-CH ₃	
25	6	CH CH	S		OCH ₃	N	CH	C-OCH ₃	176
30	7	CH CH	S		OCH ₃	N	CH	C-OCH ₃	250
35	8	CH CH	S		CH ₃	N	CH	C-CH ₃	174
40	9	CH CH	S		CH ₃	N	CH	C-OCH ₃	193
45	10	CH CH	S		CH ₃	N	CH	C-OCH ₃	191

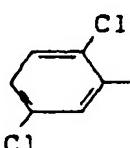
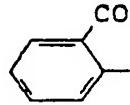
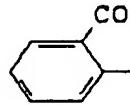
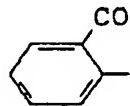
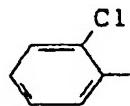
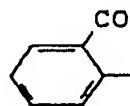
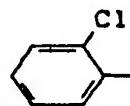
50

55

Tabelle 2 - Fortsetzung

Beispiele für die Verbindungen der Formel (I)

5

Bsp. Nr.	A	D	E	R ¹	R ²	X	Y	Z	Schmelz- punkt °C
10 11	CH	CH	-	S		CH ₃	N	CH	C-OCH ₃ 161
15 12	CH	CH	-	S		OCH ₃	N	CH	C-OCH ₃ 147
20 13	N	CH	-	S		CH ₃	N	CH	C-OCH ₃ 168
25 14	CH	CH	-	S		OCH ₃	N	N	C-OCH ₃ 168
30 15	CH	CH	-	S		OCH ₃	N	N	C-OCH ₃ 178
35 16	N	CH	-	S		OCH ₃	N	CH	C-OCH ₃ 156
40 17	N	CH	-	S		OCH ₃	N	CH	C-OCH ₃ 169

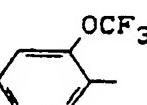
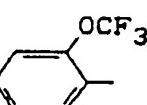
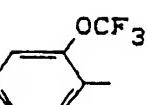
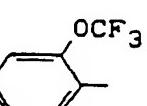
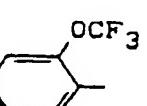
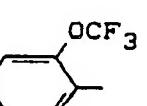
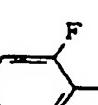
50

55

Tabelle 2 - Fortsetzung

Beispiele für die Verbindungen der Formel (I)

5

Bsp. Nr.	A	D	E	R ¹	R ²	X	Y	Z	Schmelz- punkt °C
10 18	N	CH	S		CH ₃	N	CH	C-CH ₃	178
15 19	CH	CH	S		CH ₃	N	CH	C-CH ₃	178
20 20	CH	CH	S		CH ₃	N	CH	C-OCH ₃	171
25 21	N	CH	S		CH ₃	N	CH	C-OCH ₃	174
30 22	N	CH	S		OCH ₃	N	CH	C-OCH ₃	128
35 23	CH	CH	S		OCH ₃	N	CH	C-OCH ₃	155
40 24	CH	CH	S		OCH ₃	N	CH	C-OCH ₃	173

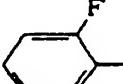
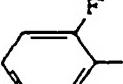
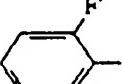
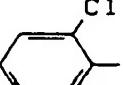
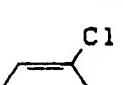
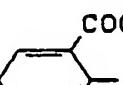
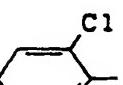
50

55

Tabelle 2 - Fortsetzung

Beispiele für die Verbindungen der Formel (I)

5

Bsp. Nr.	A	D	E	R ¹	R ²	X	Y	Z	Schmelz- punkt °C
10			-						
25	N	CH	S		CH ₃	N	CH	C-CH ₃	158
15									
26	CH	CH	S		CH ₃	N	CH	C-CH ₃	197
20									
27	N	CH	S		OCH ₃	N	CH	C-OCH ₃	168
25									
28	N	CH	S		CH ₃	N	CH	C-CH ₃	168
30									
29	N	CH	S		CH ₃	N	CH	C-OCH ₃	177
35									
30	N	C-CH ₃	S		CH ₃	N	CH	C-CH ₃	171
40									
31	N	C-CH ₃	S		CH ₃	N	CH	C-CH ₃	188
45									

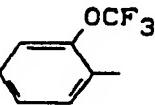
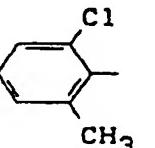
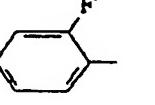
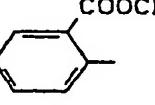
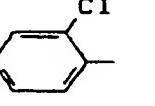
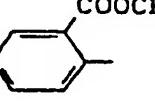
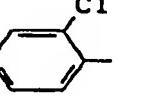
50

55

Tabelle 2 - Fortsetzung

Beispiele für die Verbindungen der Formel (I)

5

	Bsp.	A	D	E	R ¹	R ²	X	Y	Z	Schmelzpunkt °C
		Nr.								
10	32	N	C-CH ₃	S	-		CH ₃	N	CH	C-CH ₃ 179
15	33	CH	CH	S	-		CH ₃	N	CH	C-OCH ₃ 190
20	34	CH	CH	S	-		CH ₃	N	CH	C-OCH ₃ 160
25	35	N	C-CH ₃	S	-		OCH ₃	N	CH	C-OCH ₃ 170
30	36	N	C-CH ₃	S	-		CH ₃	N	CH	C-OCH ₃ 150
35	37	N	C-CH ₃	S	-		CH ₃	N	CH	C-OCH ₃ 173
40	38	N	C-CH ₃	S	-		CH ₃	N	CH	C-OCH ₃ 198
45										

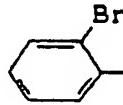
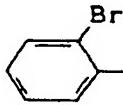
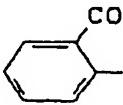
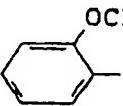
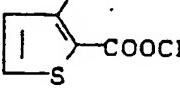
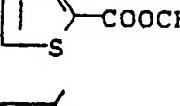
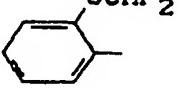
50

55

Tabelle 2 - Fortsetzung

Beispiele für die Verbindungen der Formel (I)

5

Bsp. Nr.	A	D	E	R ¹	R ²	X	Y	Z	Schmelz- punkt °C	
10										
39	N	CH	S		CH ₃	N	CH	C-OCH ₃	180	
15										
40	N	CH	S		OCH ₃	N	CH	C-OCH ₃	140	
20										
41	N	C-C ₂ H ₅	S		CH ₃	N	CH	C-OCH ₃	161	
25										
42	N	C-C ₂ H ₅	S		CH ₃	N	CH	C-OCH ₃	150	
30										
43	N	CH	S		CH ₃	N	CH	C-CH ₃	158	
35										
44	N	CH	S		CH ₃	N	CH	C-OCH ₃	168	
40										
45	N	CH	S		OCH ₃	N	CH	C-OCH ₃	148	
45	46	N	CH	S		CH ₃	N	CH	C-OCH ₃	153

50

55

Tabell 2 - Fortsetzung

Beispiele für die Verbindungen der Formel (I)

5

	Bsp. Nr.	A	D	E	R ¹	R ²	X	Y	Z	Schmelz- punkt °C
10										
	47	N	CH	S		CH ₃	N	CH	C-OCH ₃	167
15										
	48	N	CH	S		OCH ₃	N	CH	C-OCH ₃	160
20										
	49	N	C-SCH ₃	S		CH ₃	N	CH	C-CH ₃	160
25										
	50	N	CH	S		CH ₃	N	CH	C-OCH ₃	175
30										
	51	N	CH	S		CH ₃	N	CH	C-OCH ₃	170
35										
	52	N	CH	S		CH ₃	N	CH	C-CH ₃	200
40										
	53	N	CH	S		CH ₃	N	CH	C-OCH ₃	
45										
50										
55										

Tabelle 2 - Fortsetzung

Beispiele für die Verbindungen der Formel (I)

5

Bsp. Nr.	A	D	E	R ¹	R ²	X	Y	Z	Schmelz- punkt °C
10			-						
54	N	CH	S		CH ₃	N	CH	C-CH ₃	
15									
55	N	CH	S		CH ₃	N	CH	C-CH ₃	
20									
56	N	CH	S		COOCH ₃	N	CH	C-OCH ₃	
25									
57	N	CH	S		CH ₃	N	N	C-OCH ₃	
30									
58	N	CH	S		Cl	OCH ₃	N	N	C-OCH ₃
35									
59	N	CH	S		COOCH ₃	CH ₃	N	N	C-OCH ₃
40									
60	N	CH	S		COOCH ₃	OCH ₃	N	N	C-OCH ₃
45									
50									

55

Tabelle 2 - Fortsetzung

Beispiele für die Verbindungen der Formel (I)

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

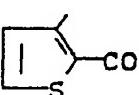
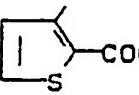
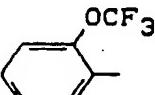
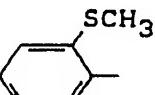
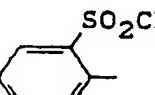
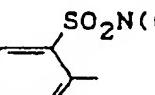
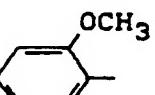
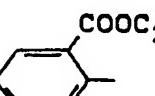
Bsp. Nr.	A	D	E	R ¹	R ²	X	Y	Z	Schmelz- punkt °C
61	N	CH	S		CH ₃	N	N	C-OCH ₃	
62	N	CH	S		OCH ₃	N	N	C-OCH ₃	
63	N	CH	S		OCH ₃	N	N	C-OCH ₃	
64	CH	CH	S		OCH ₃	N	CH	C-OCH ₃	
65	N	CH	S		OCH ₃	N	N	C-OCH ₃	
66	N	CH	S		OCH ₃	N	CH	C-OCH ₃	
67	N	CH	S		CH ₃	N	CH	C-CH ₃	
68	N	CH	S		OCH ₃	N	CH	C-Cl	

Tabelle 2 - Fortsetzung

Beispiele für die Verbindungen der Formel (I)

5

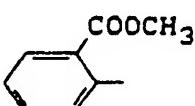
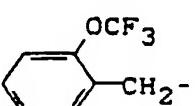
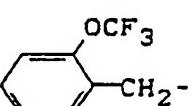
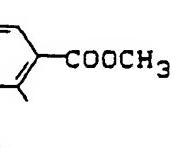
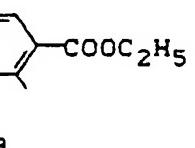
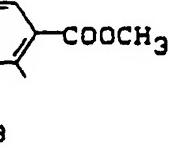
Bsp. Nr.	A	D	E	R ¹	R ²	X	Y	Z	Schmelz- punkt °C
10 69	N	CH	S		OCHF ₂	N	CH	C-OCHF ₂	
15 70	N	CH	S		-OCH ₃	N	CH	C-OCH ₃	
20 71	N	CH	S		-OCH ₃	N	N	C-OCH ₃	
25 72	N	CH	S		OCH ₃	N	CH	C-OCH ₃	
30 73	N	CH	S		OCH ₃	N	CH	C-OCH ₃	
35 74	N	CH	S		OCH ₃	N	N	C-OCH ₃	
40									
45									
50									
55									

Tabelle 2 - Fortsetzung

Beispiele für die Verbindungen der Formel (I)

5

	Bsp.	A	D	E	R ¹	R ²	X	Y	Z	Schmelzpunkt °C
		Nr.								
10	75	N	CH	S		OCH ₃	N	N	C-OCH ₃	
15	76	N	CH	S		OCH ₃	N	N	C-OCH ₃	
20	77	N	CH	S		OCH ₃	N	CH	C-OCH ₃	
25	78	N	CH	S		OCH ₃	N	CH	C-OCH ₃	
30	79	N	CH	S		OCH ₃	N	CH	C-OCH ₃	
35	80	N	CH	S		OCH ₃	N	CH	C-OCH ₃	

45

50

55

Tabelle 2 - Fortsetzung

Beispiele für die Verbindungen der Formel (I)

5

10

15

20

25

30

35

40

45

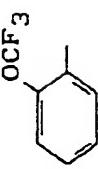
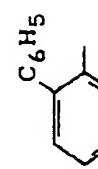
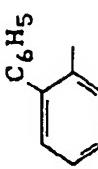
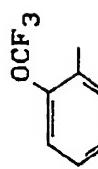
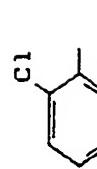
50

Bsp. Nr.	A	D	E	R ¹	R ²	X	Y	Z	Schmelz- punkt °C
81	N	C-CH ₃	O		CH ₃	N	CH	C-OCH ₃	
82	N	C-CH ₃	O		OCH ₃	N	CH	C-OCH ₃	
83	C-Cl	N	O		OCH ₃	N	CH	C-OCH ₃	97
84	C-Cl	N	O		OCH ₃	N	CH	C-OCH ₃	125
85	C-Cl	N	O		OCH ₃	N	CH	C-OCH ₃	152
86	C-CH ₃	N	S		CH ₃	N	CH	C-OCH ₃	177
87	C-CH ₃	N	S		CH ₃	N	CH	C-OCH ₃	176

55

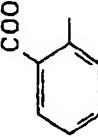
Tabelle 2 - Fortsetzung

Beispiele für die Verbindungen der Formel (I)

Bsp. Nr.	A	D	E	R ¹	R ²	X	Y	Z	Schmelz- punkt °C
88	N	C-CH ₃	O		OCH ₃	N	CH	C-OCH ₃	170
89	N	CH	S		OCH ₃	N	CH	C-OCH ₃	32
90	N	CH	S		CH ₃	N	CH	C-OCH ₃	164
91	N	C-CH ₃	O		CH ₃	N	CH	C-OCH ₃	
92	N	CH	S		CH ₃	N	CH	C-OCH ₃	

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55

Tabelle 2 - FortsetzungBeispiele für die Verbindungen der Formel (I)

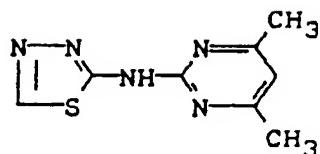
Bsp. Nr.	A	D	E	R ¹	R ²	X	Y	Z	Schmelz- punkt °C
93	N	CH	S		CH ₃	N	CH	C-OCH ₃	
94	N	CH	S		CH ₃	N	CH	C-CH ₃	
95	N	CH	S		CH ₃	N	CH	C-CH ₃	
96	N	CH	S		CH ₃	N	CH	C-CH ₃	
97	N	CH	S		OCH ₃	N	N	C-OCH ₃	

Ausgangsstoffe der Formel (II)

55

Beispiel (II-1)

5



10

Eine Mischung aus 18,6 g (0,10 Mol) 2-Methylsulfonyl-4,6-dimethyl-pyrimidin, 14,0 g (0,10 Mol) Kaliumcarbonat, 10,1 g (0,10 Mol) 2-Amino-1,3,4-thiadiazol und 200 ml Acetonitril wird 30 Stunden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen wird abgesaugt, der Feststoff mit 150 ml Wasser gewaschen und im Wasserstrahlvakuum bei 40 °C getrocknet.

15

Man erhält 19 g (92 i. der Theorie) 2-(4,6-Dimethylpyrimidin-2-yl-amino)-1,3,4-thiadiazol vom Schmelzpunkt >250 °C.

Analog können die in der nachstehenden Tabelle 3 aufgeführten Verbindungen der Formel (II) hergestellt werden.

20

Tabelle 3:

25

Beispiele für die Verbindungen der Formel (II)								
Bsp. Nr.	A	D	E	R ²	X	Y	Z	Schmelzpunkt °C
II-2	CH	CH	S	CH ₃	N	CH	C-CH ₃	189
II-3	CH	CH	S	OCH ₃	N	N	C-OCH ₃	>250
II-4	CH	CH	S	OCH ₃	N	CH	C-OCH ₃	213
II-5	N	CH	S	OCH ₃	N	CH	C-OCH ₃	248
II-6	CH	CH	S	CH ₃	N	CH	C-OCH ₃	197
II-7	N	CH	S	CH ₃	N	CH	C-OCH ₃	231
II-8	C-CH ₃	CH	S	CH ₃	N	CH	C-OCH ₃	165
II-9	N	C-CF ₃	S	CH ₃	N	CH	C-CH ₃	250
II-10	N	C-C ₂ H ₅	S	CH ₃	N	CH	C-OCH ₃	184
II-11	C-CH ₃	CH	S	CH ₃	N	CH	C-CH ₃	134
II-12	N	C-CH ₃	S	CH ₃	N	CH	C-CH ₃	223-225
II-13	N	C-CH ₃	S	CH ₃	N	CH	C-OCH ₃	230
II-14	N	C-CH ₃	S	OCH ₃	N	CH	C-OCH ₃	214
II-15	N	C-C ₆ H ₅	S	CH ₃	N	CH	C-CH ₃	255
II-16	N	C-SCH ₃	S	CH ₃	N	CH	C-CH ₃	194
II-17	N	C-CH ₃	O	CH ₃	N	CH	C-OCH ₃	
II-18	N	C-CH ₃	O	OCH ₃	N	CH	C-OCH ₃	

45

Anwendungsbeispiele

50

Beispiel A

Pre-emergence-Test

55

Lösungsmittel: 5 Gewichtsteile Ac ton

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzuberitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit

der angegebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene Menge Emulgator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

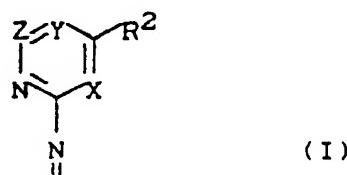
- Samen der Testpflanzen werden in normalen Boden ausgesät und nach 24 Stunden mit der Wirkstoffzubereitung begossen. Dabei hält man die Wassermenge pro Flächeneinheit zweckmäßigerweise konstant.
- 5 Die Wirkstoffkonzentration in der Zubereitung spielt keine Rolle, entscheidend ist nur die Aufwandmenge des Wirkstoffs pro Flächeneinheit. Nach drei Wochen wird der Schädigungsgrad der Pflanzen bonitiert in % Schädigung im Vergleich zur Entwicklung der unbehandelten Kontrolle. Es bedeuten:
 0 % = keine Wirkung (wie unbehandelte Kontrolle)
 100 % = totale Vernichtung
- 10 Eine deutliche Überlegenheit in der Wirksamkeit gegenüber dem Stand der Technik zeigen in diesem Test z.B. die Verbindungen gemäß den Herstellungsbeispielen 1, 3 und 13.

Ansprüche

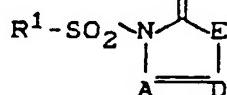
15

1. Sulfonylierte Azinyliminoheteroazole der allgemeinen Formel (I)

20



25



30 in welcher

A für Stickstoff oder die Gruppierung C-A¹ steht, worin

A¹ für Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkylamino, Dialkylamino oder Phenyl steht,

D für Stickstoff oder die Gruppierung C-D¹ steht, worin

D¹ für Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkylamino, Dialkylamino oder Phenyl steht,

(mit der Maßgabe, daß A und D nicht beide gleichzeitig für Stickstoff stehen),

E für Sauerstoff oder Schwefel steht,

R¹ für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Aralkyl, Aryl oder Heteroaryl steht,

40 R² für Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Amino oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkylamino oder Dialkylamino steht,

X für Stickstoff oder eine CH-Gruppierung steht,

Y für Stickstoff oder die Gruppierung C-R³ steht, worin

R³ für Wasserstoff, Halogen, Cyano, Alkyl, Formyl, Alkylcarbonyl oder Alkoxy carbonyl steht, und

45 Z für Stickstoff oder die Gruppierung C-R⁴ steht, worin

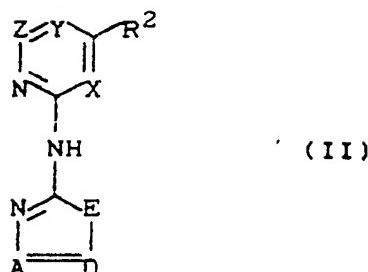
R⁴ für Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Amino oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkylamino oder Dialkylamino steht.

2. Verfahren zur Herstellung von sulfonierten Azinyliminoheteroazolen der allgemeinen Formel (I) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Azinyliminoheteroazole der allgemeinen Formel (II)

50

55

5



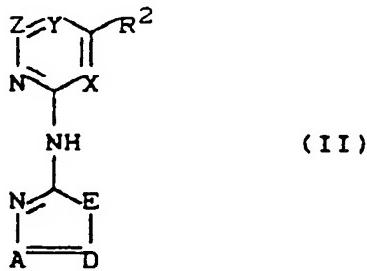
10

in welcher

- A, D, E, R², X, Y und Z die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben,
mit Sulfonsäurehalogeniden oder Sulfonsäureanhydriden der allgemeinen Formel (III)
R¹-SO₂-Q (III)
- 15 in welcher
R¹ die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat und Q für Fluor, Chlor, Brom oder die Gruppierung -O-SO₂-R¹ steht, worin
- 20 R¹ die oben angegebene Bedeutung hat,
gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt.
- 25 3. Herbizide Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einem sulfonylierten Azinylimino-heteroazol der Formel (I) gemäß Anspruch 1.
4. Verfahren zur Bekämpfung von Unkräutern, dadurch gekennzeichnet, daß man sulfonylierte Azinylimino-heteroazole der Formel (I) gemäß Anspruch 1 auf die Unkräuter und/oder ihren Lebensraum einwirken läßt.
5. Verwendung von sulfonylierten Azinylimino-heteroazolen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 zur Bekämpfung von Unkräutern.
- 30 6. Verfahren zur Herstellung von herbiziden Mitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man sulfonylierte Azinylimino-heteroazole der Formel (I) gemäß Anspruch 1 mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Mitteln vermischt.

7. Azinylamino-heteroazole der allgemeinen Formel (II)

35



40

45

in welcher

- A für Stickstoff oder die Gruppierung C-A¹ steht, worin
A¹ für Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkylamino, Dialkylamino oder Phenyl steht,
- 50 D für Stickstoff oder die Gruppierung C-D¹ steht, worin
D¹ für Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkylamino, Dialkylamino oder Phenyl steht,
(mit der Maßgabe, daß A und D nicht beide gleichzeitig für Stickstoff stehen),
- E für Sauerstoff oder Schwefel steht,
- 55 R² für Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Amino oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkylamino oder Dialkylamino steht,
X für Stickstoff oder eine CH-Gruppierung steht,
Y für Stickstoff oder die Gruppierung C-R³ steht, worin

R³ für Wasserstoff, Halogen, Cyano, Alkyl, Formyl, Alkylcarbonyl oder Alkoxycarbonyl steht, und Z für Stickstoff oder die Gruppierung C-R⁴ steht, worin R⁴ für Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Amino oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkylamino oder Dialkylamino steht.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55